

出願国 ドイツ国

出願日 1971年1月13日
(P2101817.7)
1971年10月7日
(P2150038.9)

特許登録

昭和47年1月13日

特許庁長官井土武久殿

1. 発明の名称 ポリオキシメチレンを基体とする
熱可塑性成形材料

2. 発明者

住所(店舗) ドイツ国マインツ、トーマス・マン・ストラーセ、5

氏名 ルードルフ・ケルン (ほか4名)

3. 特許出願人

住所(店舗) ドイツ国フランクフルト、アム、マイン(番地無し)

名称(氏名) フアルブウェルケ、ヘキスト、アクチエンゲゼル
シヤフト、フォルマルス、マイステ、ルス、ウント、ブリュニング

国籍 ドイツ国 代表者 ヘルベルト・ウルヘルム

4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保明舟町15番地(虎の門電気ビル)
(電話 03(502)1476(代表))

氏名 井理士(4013)江崎光好 方式審査

47 005634

明細書

1. 発明の名称 ポリオキシメチレンを基体とする熱可塑性成形材料

2. 特許請求の範囲

綫状ポリオキシメチレン 9.9.9.9~9.0重量%と分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレン 0.0.0.1~1.0重量%との混合物からなる熱可塑性成形材料。

3. 発明の詳細な説明

ポリアセタール(ポリオキシメチレン POM)が極めて著しい結晶化傾向を有することは公知である。その熔融物を少くし過冷するだけで球晶の速かな成長が認められ、これは大抵の場合光波長より遙かに大きく、ポリアセタール物質に著しい不透明さを与える。更に結晶化経過の結果として該物質の内部に並びに表面に多数の微視的に小さい亀裂並びに内部的緊張が生ずる。この様な亀裂や内部的緊張によつてポリオキシメチレンからなる成形体、例えば射出成形部材の機械的性質が不都合な影響をうける。上記の

(1)

-425-

② 特願昭47-5634 ⑪ 特開昭47-14249
③ 公開昭47(1972)8.7 (全15頁)
審査請求 無

19. 日本国特許庁

13. 公開特許公報

庁内整理番号

6714 45

52. 日本分類

250D11

取扱部は個々の球晶が大きくなればなる程それだけ著しいものになる。

更に高分子ポリオキシメチレンに0.0.0.1~0.5重量%のタルクを添加し、この無機添加物を該有機物質中に均等に分散せしめることによつて、射出成形部材の結晶構造を一様にすることができる、かくして100ミクロンの平均球晶直徑の粗い球晶構造から4~8ミクロンの球晶直徑の均質構造をううことができるとともに公知である(英國特許第1133490号明細書参照)。この場合には射出成形した試料を問題にしているので、上述の粒度に関する記載は加圧下に50~100℃の温度で結晶化せしめられた製品に関するものである。

更に又ポリオキシメチレンを熔融前に、ポリオキシメチレン熔融物中に全く又は僅かにしか溶解しない特定の有機核発生化剤、例えばヒドロキシル基含有イミダゾール-又はピラチン-誘導体、と混合すれば、ポリオキシメチレンの球晶の大きさを減少せしめうることも公知であ

(2)

BEST AVAILABLE COPY

る（英特許第1193708号明細書参照）。

即ち又熱可塑性の結晶化しうる高重合体例えばオキシメチレン重合体の結晶構造を、該重合体結晶物の冷却に際して、該重合体の結晶子触点より高い温度で化学的に安定な核発生化剤によつて変性しうることも公知である（米特許第3367926号明細書参照）。多數の極めて種々の化学的化合物と共にポリオキシメチレンも核発生化剤として挙げられるが、ポリオキシメチレンが別のポリオキシメチレン用の核発生化剤として適当であるかどうかについては何らの記載もない。しかしホルムアルデヒド又はトリオキサンの公知の網状のホモ-又は共-重合体をホルムアルデヒド又はトリオキサンの同一の又は別の網状のホモ-又は共-重合体の添加によつて核発生を行なうべく試みても、いづれも核発生効果は達せられない。

本発明の対象は網状のポリオキシメチレン9.9.9.9.9～9.0重合度と分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレン0.0.0.1～1.0重合度

(3)

及び分枝を有する又は網状化したポリエーテルと共重合せしめるか、又は網状のポリオキシメチレンを分枝を有する又は網状化したポリエーテルと反応せしめることにより知能することができる。

本発明による成形材料中の網状ポリオキシメチレンの割合は特に9.9.9.9～9.5重合度であるのが好ましく、一方c)及びd)による分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンの割合は特に0.0.1～5重合度であるのが好ましい。即ち良好な性質を示すのは網状重合体9.9.9～9.8重合度とc)及びd)による分枝状の又は網状化した重合体0.1～2重合度とから組成された成形材料である。

c)による分枝状の又は網状化したポリオキシメチレンを含む本発明による成形材料は殊に網状のポリオキシメチレン9.9.9～9.5重合度と分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレン0.1～5重合度を含有する。特に良好な性質を示すのは網状ポリオキシメチレン9.9.5～9.7

(5)

特開昭47-14249(2)
既多との混合物からなる熱可塑性成形材料である。

本発明による成形材料中に使用された網状ポリオキシメチレンは公知の方法によつて得られ、ホルムアルデヒド又はトリオキサンのホモ重合体、或はトリオキサン及びトリオキサンと共重合しうる少くとも一つの单官能的に反応する化合物からなる共重合体である。

本発明によつて使用された分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンは

- a) トリオキサンをトリオキサンと共重合しうる少くとも一つの多官能的に反応する化合物及び此合によりトリオキサンと共重合しうる少くとも一つの单官能的に反応する化合物と共に重合せしめることにより、或は
- b) 鋼位又は連鎖位に官能性基を有する網状ポリオキシメチレンについて既から分枝化反応又は網状化反応を行うことにより、或は
- c) トリオキサンをトリオキサンと共重合しうる少くとも一つの单官能的に反応する化合物

(4)

又多と分枝を有する又は網状化したホリオキシメチレン0.5～3重合度とを含有する、c)による分枝状の又は網状化したポリオキシメチレンを含む本発明による成形材料である。

メルトイントックスの併用分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンの場合には一般にメルトイントックスの比較的高いポリオキシメチレンの場合より少許で満足的な核発生が達せられる。

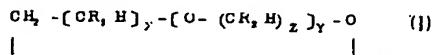
ホルムアルデヒド又はトリオキサンのホモ重合体とは末端ヒドロキシル基が化学的に例えばエステル化やエーテル化によつて分離しないように安定化されているホルムアルデヒド-又はトリオキサン-ホモ重合体を意味する。

網状のトリオキサン-共重合体を使用する場合にはトリオキサン用共单體として、夫々0.1～2.0重合度株に0.5～1.0重合度の酸で、媒染成員3～5個株に3個の網状エーテル、及び媒染成員5～11個株に5～8個のトリオキサンとは異なる網状アセタール、及び網状ポリアセ

(6)

タールが使用せられる、最も好適なのはトリオキサン 9.9～9.5 重量% と上記共成分 1～5 重% とよりなる共重合体である。

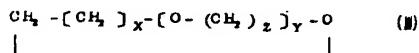
塗状エーテル並びに塗状アセタールとしては次式(I)



なる化合物が使用せられる。

上式に於て、 R_1 及び R_2 は同一でも相異ついていてもよく、夫々水素原子、炭素原子数 1～6 個殊に 1～3 個の脂肪族アルキル基（この基は 1～3 個のハロゲン原子特にクロル原子を含むことができる）、又はフェニル基を意味する。 x 、 y 及び z については x は 1～3 の整数でそして y は 0 であるか、又は x は 0、 y は 1～3 の整数そして z は 2 であるか、又は x は 0、 y は 1 そして z は 3～6 の整数特に 3 又は 4 である。又は R_1 は炭素原子数 2～6 個殊に 2～4 個のアルコキシメチル基又はフェノキシメチル基を意味し、その際 x は 1 で y は 0 であり、 R_2 は上

(7)



なる化合物が使用せられる。

上式に於て、 x は 1～3 の整数で y は 0 であるか、又は x は 0、 y は 1～3 の整数そして z は 2 であるか、又は x は 0、 y は 1 そして z は 3～6 の整数特に 3 又は 4 である。

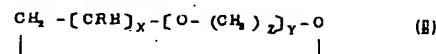
塗状エーテルとしては殊に 3 個の塗構成員を有するもの、例えばエチレンオキサイド、ステロールオキサイド、プロピレンオキサイド及びエピクロロヒドリン並びにフェニルグリシジルエーテルが適する。

塗状アセタールとしては、殊に、炭素原子数 2～8 個殊に 2～4 個の脂肪族又は塗状脂肪族の α 、 ω -ジオールの塗状ホルマールが適し、その炭素鎖は炭素原子 2 個を隔てて炭素原子によつて介在されていてよい。かゝる化合物としては例えばグリコールホルマール (1,3-ジオキソラン)、ブタンジオールホルマール (1,3-ジオキセパン) 及びジグリコールホルマ-

(9)

述の意味を有する。

塗状エーテル並びに塗状アセタールとして特適適当なのは次式(3)



なる化合物である。

上式に於て、 R_1 は水素原子、炭素原子数 1～6 個殊に 1～3 個の脂肪族アルキル基（この基は 1～3 個のハロゲン原子特にクロル原子を含むことができる）、又はフェニル基を意味する。 x 及び y については x は 1～3 の整数でそして y は 0 であるか、又は x は 0、 y は 1～3 の整数そして z は 2 であるか、又は x は 0、 y は 1 そして z は 3～6 の整数特に 3 又は 4 である。又は R_1 は炭素原子数 2～6 個殊に 2～4 個のアルコキシメチル基又はフェノキシメチル基を意味し、その際 x は 1 で y は 0 である。

殊に塗状エーテル並びに塗状アセタールとしては次式(4)

(8)

ル (1,3,6-トリオキソカン) 並びに 4-クロル-1,3-ジオキソラン及びヘキサンジオールホルマール (1,3-ジオキソナン) が挙げられる。

塗状ポリアセタールとしては上に規定した塗状アセタールのホモ-又は共-重合体並びに脂肪族又は塗状脂肪族の α 、 ω -ジオールと脂肪族のアルデヒド又はオルダルデヒド、殊にホルムアルデヒド、とからなる塗状縮合体が適する。殊に、炭素原子数 2～8 個殊に 2～4 個の脂肪の α 、 ω -ジオールの塗状ホルマールのホモ重合体、例えばポリジオキソラン、ポリ-(1,3-プロパンジオールホルマール) 及びポリ-(1,4-ブタンジオールホルマール) が使用せられる。

本発明によつて使用された塗状ポリオキシメレンの換算比粘度の値 (H&V-値) [これはジフェニルアミン 2 重量% を含むブテロラクトン中で 140°C で 0.5 g / 100 ml の濃度で測定された] は 0.07～2.50 40·g⁻¹ 個に 0.14

00

~ 1.20 dL·g⁻¹である。このポリオキシメチレンの結晶子触点は 140 ~ 180 °C の範囲にあり、その溶度は 1.38 ~ 1.45 g·mL⁻¹ (DIN 53479 によつて測定) である。

本発明によつて使用された触状の特に二元又は三元トリオキサン共重合体は公知の方法で单量体をカチオン作用触媒の存在下に 0 ~ 100 °C 特に 50 ~ 90 °C の温度で重合せしめることによつて製造される [例えば英國特許第 903668 号明細書参照]。この場合触媒としては例えばルイス酸例えば三弗化硼素及び五弗化アンチモン及びルイス酸の錯化合物、特にエーテラート、例えば三弗化硼素ジエチルエーテラート及び三弗化硼素 - ジ - 第三ブチルエーテラートなどが使用される。又にプロトン酸例えば過塩素酸並びに塩酸化合物、例えばトリフエニルメチルヘキサフルオロホスフエート、トリエチルオキソニウムテトラフルオロボラート又はアセチル - パークロラートが適当である。重合は塊状で又は懸濁液として又は溶液として行うことができる。

01

官能的化合物は一般に 0.1 ~ 1.0 重量当株に 1 ~ 5 重量当株で使用する。

单官能的に反応する化合物としては本発明により使用された触状のトリオキサン - 共重合体を製造する場合に述べた触状エーテル、触状アセタール及び触状ポリブセタールが使用される。

多官能的に反応する化合物としては上述の单官能性の触状エーテル - 又は触状アセタール - 基の少くとも一つを含み、且つ触状アセタール基を全く含まないか又は 1 つ又はそれ以上含む单量体の又はオリゴマーの化合物が使用される。しかしその際上記の反応性の触状エーテル - 触状アセタール - 及び触状アセタール - 基の総数は少くとも 2 である。如ましくはアルキルグリシジルホルマール、ポリグリコールジグリシジルエーテル、アルカンジオールジグリシジルエーテル及びビス - (アルカントリオール) - トリホルマールが使用される。

アルキルグリシジルホルマールとは次式 (IV) の化合物が了解されるべきである：

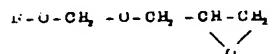
02

る。不安定部分を除くために共重合体を熱的又は加水分解的な統制された部分分解 (第一級アルコール末端基にまで) に付することが好ましい [例えば英國特許第 924903 号、第 951272 号及び第 986925 号明細書参照]。

本発明によつて使用された、ホルムアルデヒド又はトリオキサンのホモ重合体も同じく公知の方法で单量体を接触的に重合せしめることによつて製造される [例えば米国特許第 2768994 号明細書及び英國特許第 877820 号明細書参照]。

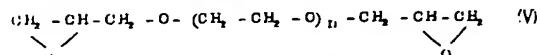
トリオキサンをトリオキサンと共重合しうる少くとも一つの多官能的に反応する化合物及び場合によりトリオキサンと单官能的に反応する少くとも一つの化合物と共重合せしめることによつて、本発明により使用せられた分子を有する又は網状化した) によるポリオキシメチレンを製造する場合、多官能的化合物は一般に 0.01 ~ 5 重量当株に 0.05 ~ 2 重量当の量で、又单

03



上記の式に於て R は炭素原子数 1 ~ 10 の株に 1 ~ 5 個の脂肪族アルキル基を意味する。特に好適なのは上記の式に於て R が触状の低級脂肪族アルキル基を意味するアルキルグリシジル - ホルマール、例えばメチルグリシジルホルマール、エチルグリシジルホルマール、プロピルグリシジル - ホルマール及びブチルグリシジルホルマールである。

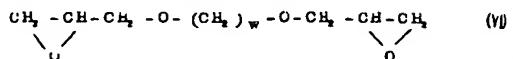
ポリグリコールジグリシジルエーテルとしては次式 (V) の化合物が呼称される：



上記の式に於て n は 2 ~ 5 の整数を意味する。特に適当なのは上記の式に於て n が 2 又は 3 を意味するポリグリコールジグリシジルエーテル、例えばジエチレン - グリコールジグリシジルエーテル及びトリエチレングリコールジグリシジルエーテルである。

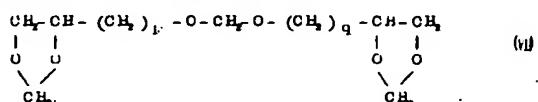
04

アルカンジオールジグリシジルエーテルとしては次式例の化合物が呼称される：



上式に於て π は2~6殊に2~4の整数を意味する。殊に適當なのはブタンジオールジグリシルエーテルである。

ビス（アルカントリオール）-トリホルマールとは1個の酔状のホルマール基と2個の酔状のホルマール基とを含む化合物を意味し、殊に次式の化合物が挙げられる：



上式に於て ρ 及び η は夫々 3 ～ 7 の整数殊に 3 又は 4 を意味する。殊に適當なのは上記の式に於て ρ 及び η が同一の数を意味する対称的ビス（アルカントリオール） - トリホルマール、例えばビス（1, 2, 5 - ベンタントリオール） - トリホルマール及び殊にビス（1, 2, 6 - ヘキサン

05

例として使用することも可能である。

この分校を有する又は網状化したポリオキシメチレンを製造するためのその他の可能性は網状のポリオキシメチレンを、カチオン性触媒の使用下に及び外に不活性触媒剤（例えばシクロヘキサン、ローヘキサン又はメチレンクロライド）の使用下に、前述の多官能性化合物と反応せしめることがある。

本説明によつて使用された分枝を有する又は
網状化されたりによるポリオキシメチレンは側
位又は末端位に官能性基を有する網状ポリオキ
シメチレンを、場合によりこの基を他の官能性
基に化学的に変換した様子又場合により二官
能性の網状化剤の存在下に、分子内反応せしめ
ることによつて得られる。

仰位又は漸傾位に官能性茎を有する上述のボリオキシメテレンはトリオキサン 9.9.9~6.0 重量% 特に 9.7~8.0 實驗的、雌性成員 3~5 個の環状エーテル又はトリオキサンとは異なる雌性成員 5~1.1 個の環状エターネ又は環状ボリ

109

特開昭47-14249 (5)
トリオール) - トリホルマールである。

本発明によつて使用される分枝を有する又は
網状化したポリオキシメチレンを熟成するため
の多官能的に反応する化合物としては、1.2.
(5-11)-トリオールの1モルと分子量62
～1000のα,ω-ジオールの0～1モル、
炭素原子数1～11の1価のアルコールの0
～1モル及び反応混合物のOH-基2モル当りに
対して1モルのホルムアルデヒドとを反応せし
めることによつて得られるオリゴマーのホルム
アルも使用することができる〔英國特許第
1171107号明細書参照〕。

トリオキサンと上記の多官能性及び単官能性化合物との共重合は網状のトリオキサン共重合体の製造に対して既に記載した方法で行われる。不安定な端端の分解は原則的にトリオキサン共重合体の末端基の安定化に対して公知の方法によつて行われる。しかし分校を有する又は網状化したポリオキシメチレンを更に後処理することなしに微細に粉碎した形で直接的に核発生化

०५

アセタール 0~2.0 重合率株に 0.1~1.0 重量
率及びトリオキサンと共に合しうる少くとも一
つの多官能性化合物 0.1~2.0 重合率株に 0.2
~1.0 重合率よりなる混合物の重合によつて製
造する。

特に良好な結果は、单官能性化合物 1~5 重
結合と多官能性化合物 1~5 重結合とを使用す
る場合に得られる。

官能性基を含む網状ポリオキシメチレンを製造するためには多官能性化合物として、一方に於ては重合条件下に反応する官能性基を有し、且つ又一方に於ては重合条件下に反応しない少くとも一つの官能性基を有する单量体化合物を使用する。この目的に対して特に適當なのは芳香族又は脂肪族の樹脂基——これ自体少くとも一つの始めは反応しない官能性基を有する——を有する飽和の環状のエーテル又はアセタール、或は少くとも一つの不飽和結合を有する環状のエーテル又はアセタールである。殊にアルデヒド、ヒドロキシアルデヒド、ヒドロキシカルボン酸等

18

イ或はハロゲン原子を含むエポキシ化合物、例えば α -、 β -及び γ -グリシドオキシベンズアルデヒド、3-メチル-4-グリシドオキシベンズアルデヒド、3-メトキシ-4-グリシドオキシベンズアルデヒド、 α -グリシドオキシ-ニトロベンゾール、2,4-ジニトロ-1-グリシドオキシ-ベンゾール、1,6-ジニトロ-2-グリシドオキシナフタリン、 α -グリシド-オキシ安息香酸メチルエステル、エポキシ-メタアクリル酸メチルエステル、 α -グリシドオキシ-桂皮酸メチルエステル及びエピクロルヒドリンを使用するのが好ましい。不飽和の環状アセタールとしては、特に、不飽和結合1個を有する環状ホルマールで環構成員が6個より多いもの株に7個及び8個のもの、例えば1,3-ジオキサ-シクロヘプテン-5(5)又は環には存在しない二重結合を有し且つ環構成員が5~11個株に5~8個の環状ホルマール、例えば4-ビニル-ジオキサン-1,3及び5-ビニル-1,3-ジオキサ-シクロヘキサンが使用さ

49

よりその官能性基を化学的に変化した後、官能性基を相互に直接的に反応せしめるか又は二官能性の網状化剤と反応せしめる。この場合の交換は溶液として又は懸濁液として又は特に熔融物として行う。溶剤としては不活性の極性溶剤、例えばベンジルアルコール、クロルベンゾール、ジメチルホルムアミド及びアーブチロラクトンが使用せられる。懸濁剤としては炭素原子数6~18個の不活性な脂肪族、環状脂肪族又は芳香族の炭化水素、例えばヘキサン、シクロヘキサン及びトルオールが適する。

網状化は50~230℃の温度で行われる。この温度は溶液の場合は110~170℃が、懸濁液の場合は50~170℃が、又熔融物の場合には150~230℃が特に好都合である。

光化学的に起された反応も同様に好適である〔英國特許第863176号及び第1155863号明細書参照〕。

アルデヒド基を含むポリオキシメチレンは二官能的に作用する網状化剤、特にヒドラジン、

れる。

不飽和の環状エーテルとしては、特に、環構成員が3~5個で環には存在しない二重結合を有する環状エーテル、例えばブタジエンモノオキサイド、ジシクロベンタジエンモノオキサイド及びビニルシクロヘキセンオキサイド(1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサン)が使用される。

重合は公知の方法で单体をカチオン作用触媒の存在下に0~100℃株に50~90℃の温度で重合することによつて行われる〔例えば英國特許第1146649号、第1179260号、第1179576号、第1031705号及び第1039936号明細書参照〕。不安定な鎖端の分解は原則的にトリオキサン共重合体の末端基の安定化に対して公知の方法によつて行うことができる。

側位又は α 側位に官能性基を有する環状ポリオキシメチレンを分校を有する又は網状化したポリオキシメチレンに変換するのには、場合に

50

テレフタル酸ジヒドラジド、セミカルバジド、ジシアソジアミド、尿素、チオ尿素、チオアセトアミド、アンモニヤ、アセトン、脂肪族並びに芳香族のジアミン(例えばヘキサメチレン-ジアミン及びフェニレンジアミン)成はジイソシアネート(例えば4,4'-ジイソシアナト-ジフェニル-メタン)との結合により相互に結合せしめるのがよい〔例えば英國特許第1156045号明細書参照〕。場合によつては塩基性触媒(例えばビペリジン)を存在させることが好都合である。

側位にニトロ基を有するポリオキシメチレンはこれを先づ公知の方法で側位にアミノ基を有するポリオキシメチレンに変える。ついでこのアミノ基を適当な二官能性試剤例えばジアルデヒド類〔例えばテレフタル-ジアルデヒド、グリオキサー、グルタルジアルデヒド〕、ジイソシアネート〔例えばヘキサン-1,6-ジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート-(1,5)及び4,4'

51

ジイソシアナトジフエニルメタン]又はジカルボン酸無水物[例えばマレイン酸無水物, 雄珀酸無水物, フタル酸無水物]と結合することによつて分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンが得られる。

側位にエステル基を有するポリオキシメチレンはそのエステル基を遊離のカルボキシル基に変えた後(英國特許第1191505号参照)二官能的に作用する網状化剤を用いて相互に結合せしめる。この場合株にジイソシアネート, ジアミン(例えばフェニレンジアミン, ヘキサメチレンジアミン), ジオール(例えばブタンジオール-(1,4)), ヒドロシン又はジヒドロジトと反応せしめる。なお未触化のエステル基を直鎖ジオール例えばブタンジオール-(1,4)と好ましくは塩基性のエステル交換触媒例えば水酸化ナトリウムの存在下に反応せしめることも又可能である。

側位にヒドロキシル基を有するポリオキシメチレン——これは例えばトリオキサンをエピク

44

ポリオキシメチレンに変えられる。

側位異つた反応性基を有するポリオキシメチレンを相互に反応せしめることもできる。即ち例えばアルデヒド基を有するものをアミノ基を有するものと反応せしめて網状化4:成物をうることができる。

本発明により使用された分枝を有する又は網状化したのによるポリオキシメチレンの目的の要旨はトリオキサンを分枝を有する網状化したポリエーテルと場合によりトリオキサンとの共重合に対して公知の少くとも一つの化合物の存在下に重合せしめることに在る。この場合トリオキサン9.99~50重合度株に9.98~20重合度とトリオキサンとの共重合に対して公知の少くとも一つの化合物0~20重合度株に0.1~10重合度と分枝を有する又は網状化したポリエーテル0.01~30重合度株に0.1~20重合度との混合物を重合に使用する。被封の結果はトリオキサン9.85~8.5重合度、トリオキサンとの共重合に対して公知の少くとも一つ

45

特開昭47-14249(7)

ロルヒドリンと共重合せしめ、この重合体を水酸化アルカリ溶液と反応せしめてクロル原子をヒドロキシル基と交換することによつて得られる——は二官能的に作用する網状化剤、例えばジイソシアネート、ジカルボン酸無水物、ジカルボン酸エステル又はジケテンを用いて相互に結合せしめる。

側位にハロゲン原子(株にクロル原子)を有するポリオキシメチレンは側位のハロゲン原子を1分子当たりに少くとも2個の弱酸性に反応する基を有する有機化合物のアルカリ塩と、株にビスフェノール塩、例えば4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン又は4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンと直接反応せしめることによつて分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンに見えることができる。

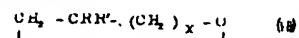
端位又は側位に二重結合を有する網状ポリオキシメチレンは例えば酢酸や2-ノルカブトベンズチアゾールと株に絡合物として反応せしめることによつて分枝を有する又は網状化した

46

の化合物1~5重合度及び分枝を有する又は網状化したポリエーテル0.5~10重合度を用いた場合に達せられる。

分枝を有する又は網状化したポリエーテルとしては網状成員3~5個の少くとも一つの株に二つの单官能的に反応する網状エーテルと二官能的に反応する網状エーテル、即ち2個の網状エーテル基を含み且つ3~5個株に3又は4個の網状成員を有する脂肪族又は中性脂肪族の化合物との共重合体が使用せられる。

この場合单官能的に反応する網状エーテルとしては株に次式



[式中、R及びR^aは同一でも相違ついててもよく、夫々水素原子、炭素原子数1~6個株に1~3個の脂肪族アルキル基(これは1~3個のハロゲン原子株にクロル原子を含むことができる)、又はフェニル基を意味し、Xは0又は1又は2である。]なる化合物が使用せられる。

47

かゝる化合物の例としてはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、オキサシクロブタン、3,3'-ビス(クロルメチル)-オキサシクロブタン及びテトラヒドロフランが挙げられる。

二官能的に反応する液状エーテルとしては殊に炭素原子数2~8個に2~4個の α 、 ω -ジオールのジグリシジルエーテル(その炭素鎖は2個の炭素原子を隔てて4個素原子により介在されていることができる)、又はビスフェノール化合物のジグリシジルエーテル、又は2個のオキサシクロブチル基で置換された炭素原子数1~6個の脂肪族又は環状脂肪族の炭化水素が使用される。

かゝるエーテルの例としては1,3-ブロバンジオール-ジグリシジユーテル、1,4-ブタンジオール-ジグリシジルエーテル、クリコールジグリシジルエーテル、ジグリコールジグリシジルエーテル、トリグリコールジグリシジルエーテル、4,4'-ビス-グリシドオキシフェニル-ジ

44

合物との共重合は網状トリオキサン共重合体の製造に対して既に述べた方法で行われる。

更に、分枝を有する又は網状化したポリエーテルを網状ポリオキシメチレン中に組入れるべく、ポリエーテルとポリオキシメチレンとを、殊にポリエーテル用溶剤(例えばシクロヘキサン又はメチレンクロライド)の存在下に且つカチオン作用触媒の使用下に0~100℃好ましくは50~90℃の温度で反応せじめることも可能である。不安定部分の除去又はヒドロキシル末端基の化学的安定化は既述の如くして行う。

本発明によつて使用された分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンはDIN 53735により温度190℃、荷重216kgfにて0~50g/10min. 残り0~10g/10min. のメルトインデンクス(I_2)を示す。 I_2 が0である下限の記載は、本発明によつて使用されたポリオキシメチレンが一定の網状化度以上ではもはや溶解しないか不溶であること、即ちメルトインデンクス又はRSV-値についての特徴づけ

44

メチル-メタン、1,2-ビス-(3-オキサシクロブチル)-エタン、1,4-ビス-(3-オキサシクロブチル)-ブタン及び2,9-ジオキサジスビロ-[3.2.3.2]-ジユオデカンが挙げられる。

二官能的に反応する液状エーテルの割合は一般に99.9~98重量%に99.95~99.95%である、一方二官能的に反応する液状エーテルの割合は0.01~2重量%に0.05~1重量%である。

分枝を有する又は網状化したポリエーテルの製造は一般に公知の方法により単体をカチオニ性又はアニオニ性の重合開始剤を用いて共重合せしめることにより行われる。しかしこのポリエーテルは網状ポリエーテルを後からグラフト化又は結合することによつて得ることもできる。

トリオキサンと上述の分枝を有する又は網状化したポリエーテル及び場合によりトリオキサンとの共重合に対して公知の少くとも一つの化

44

は不能であることを意味する。特に好適なのはメルトインデンクス(I_2)が0.1~5g/10min. なる分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンである。

本発明による成形材料の二つの成分は熱、酸素及び光に対して安定化するために安定化剤と混合し、ついで熔融物として均質化することができる。熱安定化剤としては例えばポリアミド、多塩基性カルボン酸のアミド、アミジン類、ヒドラジン類、尿素類及びポリ-(N-ビニルラクタム)が適し、又酸化安定化剤としてはフェノール類特にビスフェノールA及び芳香族アミンが、又安定化剤としては α -ヒドロキシ-ベンゾフェノン-及びベンゾトリアゾール-誘導体が使用される。その際安定化剤は全混合物に対して全体で0.1~1.0重量%に0.5~5重量%の量で使用される。

本発明による成形材料を製造するためには各成分を夫々粉末状又は粒状で相互に混合し、ついで熔融状態で均質化する。メルトインデンク

(3)

ス・値が $0.1 g / 10 \text{ min}$ 以下の分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンは殊に微粉末状 (粒径 $< 1 \text{ ミクロン}$) で使用する。

本発明による成形材料中の成分の混合及び均質化は加熱しうる任意の混合機、例えばローラー、カレンダー、又は押出機で行う。混合温度は各成分の結晶子触点以上であることが好ましく、 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ で特に $170 \sim 200^\circ\text{C}$ である。

明らかに、分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンが本発明による成形材料中に存在することによつて成形体を熟成する際に核発生化が起る。これは球晶の縮小化で証明せられ、成形体の機械的性質の改善を生ぜしめる。例えば変性されていない線状ポリオキシメチレンに比し球圧硬度、降伏応力、引裂強度及びねじり強度の増昇が認められる。核発生化によるその他の結果として加工速度の増昇を可能ならしめる結晶化速度の増昇が生ずる。この加工速度が一層速くなるということは特に射出成形に於

64

てによつて制限をうけるものではない。

本発明による成形材料は機械的に例えば細かく切り刻むか又は粉碎することによつて粒状物、切片、薄片又は粉末などに粉碎することができる。又該成形材料は熱可塑的に例えば射出成形又は押出成形によつて加工することができる、又該成形材料は半製品又は完成品として使用せられる成形体、例えば樹木、棒などの棒状物、板、フィルム、帯状物、皿及び骨などの製造に適し、特に尺度の精確な機械部材、例えば歯車、歯受部材及び換気エレメントの製造に適する。

例 1 ~ 6

トリオキサン 9.8 重錠とエチレンオキサイド 2 重錠とからなり、密度 $1.41 g \cdot \text{ml}^{-1}$ 、HSV - 値 $0.73 \text{ def \cdot g}^{-1}$ 及び結晶子触点 166°C なる線状共重合体を粉末状で線状ポリオキシメチレンの半に対し 0.5 重錠のビス - (2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - メチル - フエニル) - メタン及び 0.1 重錠のジシアンジアミド、並びに種々の量 (夫々混合物に対して)

65

特開昭47-142499

けるサイクル - 時間が一層短くなること及び射出成形部材の許容差が一層狭くなることで注目される。

分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンを本発明により射出ポリオキシメチレン用核発生化剤として使用することは、この分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンが一定の品質を以て合成でき、しかも生成物の特殊な精製、例えば核発生化剤として適当な天然に存在する植物を使用した場合に必要である様な精製を行う必要がないという点で有利である。

分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンを少量添加することによつて線状ポリオキシメチレンの核発生化を行うことは全く一般的に可能である。ここに示した、分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンの製造の可能性は勿論完全ではありません。その製造例は唯二三の可能な実施形式の大要を示しうるにすぎず、分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンの本発明による適用がその特殊な製造

66

の予め同様にして安定化し、網状化した、トリオキサン 9.8 重錠、エチレンオキサイド 1.8 重錠及び $1.4 - \text{ブタンジオールジクリシルエーテル } 0.2$ 重錠よりなる粒状形とした三元重合体 [メルトインデックス (I_2) = $0.2 g / 10 \text{ min}$] と混合し、スクリュー型押出機中で 200°C で均質化する。押出機のシリンダー中に於ける滞留時間は約 4 分である。夫々得られたポリオキシメチレン - 混合物を押出機から排出した後粒状化する。

得られた生成物について球晶の大きさを測定する。この場合粒状物又は成形体を 2 枚のガラス板の間で 180°C で研磨し、並いて大気圧の下に 150°C で結晶化して厚さ 10 ミクロン のフィルム —— これは顕微鏡的に測定する —— を熟成する。

更に得られた成形材料から $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}$ の寸法の板を網状温度 200°C 、成形温度 80°C で射出成形し、この板を VDE 0302 (貨物時間: 10 秒) による球形伸長試験に使用する。

67

降伏応力と引張強度とは夫々太さ 1 mm の射出成形した引張り棒 (1/4 の均等棒) について DIN 53455 により測定する。

ねじり強度は厚さ 2 mm のプレス板よりなる試験棒について DIN 53447 により温度 20 °C、恒荷時間 60 秒で測定する。

本発明による成形材料からなる成形体の球晶の大きさ及び機械的性質は表 1 から明らかである。比較のために核発生化されていない線状ポリオキシメチレンの対応データーを記載する。

表 1

例 1	三元重合 球晶の 球比強度 降伏応力 引張強度 ねじり強度 体の量 大きさ (重量%) (ミクロン) (kgf/cm ²) (kgf/cm ²) (kgf/cm ²)					
	3.50	1.560	6.50	5.06	7.600	
1 0.08	3.2	1.600	6.90	5.60	8.180	
2 0.06	3.8	1.590	6.85	5.60	8.160	
3 0.04	4.0	1.590	6.80	5.50	8.000	
4 0.02	4.5	1.580	6.80	5.45	8.030	
5 0.01	5.5	1.580	6.70	5.40	7.950	
6 0.005	6.5	1.575	6.70	5.30	7.950	

(a)

(b)

表 2

例 2	下此成分からなる三元重合体				
	トリオキサン (重量%)	エチレンオキサイド (重量%)	ブタンジオール (重量%)	メルトイン テンクス (kgf/cm ²)	球晶の 大きさ (ミクロン)
b	—	—	—	—	5.50
7 9.7.8	2	0.2	0.06	17	
8 9.7.4	2	0.6	0.01	13	
9 9.7.0	2	1.0	0	15	
10 9.6.0	2	2.0	0	11	
11 9.5.0	2	3.0	0	9	

例 1 2 ~ 1 8

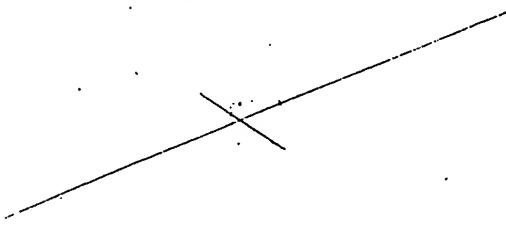
トリオキサン 9.8 重量% とエチレンオキサイド 2 重量% とからなり、密度 1.41 g/cm³、 IGV - 値 0.73 kgf/cm² 及び結晶子融点 166 °C なる線状共重合体を粉末状で線状ポリオキシメチレンの量に対して 0.5 重量% のビス - (2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - メチル - フエニル) - メタン及び 0.1 重量% のジシアンジアミドと並びに種々の量の予め同様にして安定化し、線状

(a)

(b)

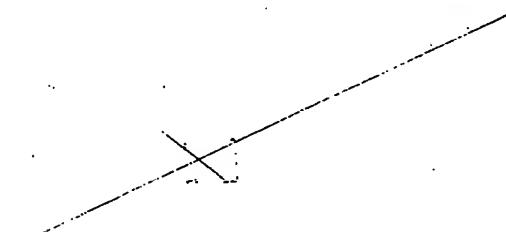
例 7 ~ 1 1

トリオキサン 9.7 重量% とジオキサン 3 重量% とからなり、密度 1.41 g/cm³、 IGV - 値 0.72 kgf/cm² 及び結晶子融点 166 °C なる線状共重合体を粉末状で例 1 ~ 6 に記載の安定化剤 (そこに記載の量で) と一緒に、且つトリオキサン、エチレンオキサイド 2 重量% 及び種々の量の 1,4 - ブタンジオールジグリシジルエーテルからなる表 2 に記載の粉末状三元重合体夫々 0.5 重量% と共に混合し、均質化する。表 2 は使用された三元重合体のメルトインデンクス (I_m) 及び線状ポリオキシメチレンと網状化したポリオキシメチレンとの混合物から得られた成形体の球晶の大きさを記載したものである。



化した、トリオキサン 9.8 重量%、エチレンオキサイド 1.95 重量% 及び 1,4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル 0.05 重量% よりなる粒状形とした三元重合体 (メルトインデンクス (I_m) = 1.0 g / 10 min.) と混合し、スクリュー型押出機中で 200 °C で均質化する。押出機のシリンダー中に於ける滞留時間は約 4 分である。

本発明による成形材料からなる成形体の球晶の大きさ及び機械的性質は表 3 から明らかである。比較のために核発生化されていない線状ポリオキシメチレンの対応データーを記載する。



ではトリオキサン、エチレンオキサイド2重量%及びそれらの量の1.4-ブタンジオール-ジグリシルエーテルからなる三元重合体を使用する。得られた生成物について球晶の大きさを測定する。

表 4

下記成分からなる三元重合体

例	トリオキサン (重量%)	エチレンオキサイド (重量%)	ブタンジオール-ジグリシルエーテル (重量%)	球晶の 大きさ (ミクロン)
19	97.9	2	0.1	8
20	97.5	2	0.5	14
21	97.0	2	1.0	15
22	96.0	2	2.0	21
23	93.0	2	5.0	17

例 19 ~ 23

トリオキサン9.6重%とジオキソラン4重%とからなり、密度1.40 g·ml⁻¹、RSV-値0.68 dL·g⁻¹及び結晶子融点164°Cなる線状共重合体を粉末状で例12~18に記載の安定化剤と一緒に並びに表4に記載の粉末状三元重合体夫々1重%と共に混合し、例12~18に記載の如くして均質化する。三元重合体とし

④

なる線状共重合体を粉末状で例1~6に記載の安定化剤(そこに記載の量)と一緒に並びに表5に記載の、トリオキサン、エチレンオキサイド(A)又はジオキソラン(D)及び多官能的に反応する化合物よりなる三元共重合体の夫々1重%と例1~6に従つて混合し、均質化する。多官能的に反応する化合物としてはジシクロベンタジエンジオキサイド(I)、メチルグリシルホルマール(II)、1,2,6-ヘキサン-トリオールとボリグリコールMO1000とからなるホルマール(III)、1,2,6-ヘキサントリオールホルマール(IV)及び1,2,6-ヘキサン-トリオールと1,6-ヘキサンジオールとからなるホルマール(V)が使用せられる。表5は網状化した三元重合体のメルトイントックス(I₁)及び本発明による成形材料から得られた成形体の球晶の大きさ、並びに球圧強度及び降伏応力を示したものである。

表 5

例	下記成分からなる三元重合体			メルトイントックス	球晶の 大きさ (ミクロン)	球圧強度、 降伏応力 (Kp/cm ²)
24	97.9	2 A0	0.1 (I)	0	9	1675 660
25	97.9	2 A0	0.1 (II)	0.08	21	1585 640
26	95.0	2 D0	3.0 (III)	0.05	19	1615 645
27	97.9	2 D0	0.1 (IV)	0	16	1615 645
28	97.0	2 D0	1.0 (V)	0	8	1660 660

例 29 ~ 38

トリオキサン9.8重%とエチレンオキサイド2重%とからなり、密度1.41 g·ml⁻¹、結晶子融点166°C及びRSV-値0.73 dL·g⁻¹なる線状共重合体を例1~6に記載の安定化剤(そこに記載の量)と共に並びに以下に記載

④

の底部に粉碎した粒状化ポリオキシメチレン (POM I ～Ⅳ) の粉末の量と混合し、スクリュー型押出機中でシリンダー温度 190°C、ヘッド温度 180°C とし、スクリュー速度 6.0 rpm で押出し、ついで粒状化する。押出機のシリンダー中に於ける滞留時間は 4 分である。

式 6 は粒状ポリオキシメチレンと粒状化ポリオキシメチレンとの混合割合、並びに本発明による成形材料から得られた成形体の球品の大きさ及び球圧強度を示したものである。

POM I

トリオキサン 1000g、エチレンオキサイド 20g 及び α -グリシドオキシ-桂皮酸メチルエステル 30g よりなる混合物にシクロヘキサン 4.0 容量部中に B_2 -ジブチルエーテラート 1 容量部を含む触媒浴液 3.5 ml を加え、この混合物を横幅 0.8 cm の密閉容器中で 70°C の一定温浴中で重合せしめる。重合時間は 30 分である。得られた重合体塊を粉碎し、不安定な半アセタール末端基及び残存单體体を除去するため

143

重合体塊をなお 60 分間 70°C に保ち、ついで POM I に対して配戴した如くしてベンジルアルコール中で後処理し、洗浄し、乾燥する。かくして $\text{R}V$ - 値が 0.34 $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$ である白色粉末 79g が得られる。

この重合体をビス- (2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチル-フェニル) -メタン 0.5 重量% 及びジシアンジアミド 0.1 重量% と共に、ラバベンダーブラストグラフ中で 10 分間 195°C で空素導通気の下で加熱する。得られた生成物はもはやブチロラクトン化しないであり、その η - 値は 0.158 / 10 min. である。

POM II

トリオキサン 1000g、エチレンオキサイド 20g 及び α -グリシドオキシベンズアルデヒド 50g よりなる共重合体 54g にアジビン酸ビスヒドラシド 4.0 ml を加え、これに更にビス- (2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチル-フェニル) -メタン 3.5 ml を加えて安定化する。190°C で 40 分間の培養時間の後メルトインデンクス (η) は測定できない程に小さいが、反応前には 1.568 / 10 min. であつた。

144

特開昭47-14249 (12)
にトリエタノールアミン 1 重量% を含有するベンジルアルコール中で 30 分間 150°C で処理する。冷後重合体を吸引沪取し、メタノールと共に数回よく洗浄し、50 ~ 70°C で減圧下に乾燥する。重合体の収量は 67.0g である。又この重合体の $\text{R}V$ - 値は 0.78 $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$ で、 η - 値は 1.278 / 10 min. である。

ついで得られた重合体を粉碎し、10 時間キセノンテストランプで照射する。この様にはもはや $\text{R}V$ - 値は測定できない。それは重合体がもはやブチロラクトン化かしか解消しないからである。メルトインデンクス (η) は 0.778 / 10 min. である。

POM III

トリオキサン 85g、ジオキソラン 5g 及び α -グリシドオキシベンズアルデヒド 10g よりなる混合物にシクロヘキサン 1.0 容量部中に B_2 -ジブチルエーテラート 1 容量部を含む触媒浴液 1.5 ml を加え、この混合物を密閉容器中で 70°C の一定温浴中で重合せしめる。得られた

145

に変化する。

POM IV

トリオキサン 1000g、エチレンオキサイド 20g 及び α -グリシドオキシベンズアルデヒド 50g よりなる共重合体 54g にアジビン酸ビスヒドラシド 4.0 ml を加え、これに更にビス- (2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチル-フェニル) -メタン 3.5 ml を加えて安定化する。190°C で 40 分間の培養時間の後メルトインデンクス (η) は測定できない程に小さいが、反応前には 1.568 / 10 min. であつた。

POM V

トリオキサン 95g と α -グリシドオキシニトロベンゾール 5g との混合物に触媒としてシクロヘキサン 4.0 容量部中に B_2 -ジブチルエーテラート 1 容量部を含む触媒浴液 0.7 ml を加え、ついで POM I に対して配戴の如くして重合を行い、後乾燥する。但しこの場合には重合時間は 60 分である。ついで洗浄しして乾燥した重合体粉末を 8.0 重量% ヒドラシンヒドロキシ水

146

溶液 5.0 ml が添加されている 2 瓶のベンジルアルコール中に 1.20 ~ 1.30 ml で浴漬し、浴解後微量のラネーニツケルを加える。この反応混合物を 3.0 分間 1.20 ~ 1.30 ml で保持する。浴後重合体を吸引取り、メタノールと共によく煮沸し、5.0 ~ 7.0 ml で真空下に乾燥する。アミノ基含有重合体の収量は 7.7% であり、そのメルトイインデックスは 1.5.7% / 1.0 min である。

この重合体 2.5 g を 1.4-ジアザビシクロ [2.2.2]-オクタン 2.00 ml と共に、POM I にに対して加熱する如くして、19.0 ml で溶解する。ついで 3 分以内に 3.00 ml の 4.4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを少しづつ添加する。この場合溶解度は強く上昇する。更に 3 分の後反応を終結せしめる。IRV-値の測定は網状化度が高いためにもはや不可能である。IRV-値は 0.5% / 1.0 min である。

POM VI

トリオキサン 9.0 ml とエピクロルヒドリン

44

チル-フェニル) - メタシ 1.25 ml 及びジシアジアミド 2.5 ml と共に 1.9.0 ml で浴漬下にブランベンダー - ブラストグラフ中で溶解する。ついで 1.4-ジアザビシクロ [2.2.2]-オクタン 2.00 ml を添加した後全體で 5.00 ml の 4.4'-ジイソシアナトジフェニルメタンを少しづつ添加する。この場合溶解度は強く上昇する。更に 5 分の後反応する。生成物の IRV-値は 0.18 / 1.0 min である。前の測定は 4 台 14-カブテロラクトンに不溶のため不可能である。

POM VII

POM I の加熱に對して併せられた、トリオキサン 8.8 ml 並精製、エチレンオキサイド 2 ml 部及びト-グリシドオキシベンズアルデヒド 1.0 ml 部よりなる重合体 2.5 g をビス - (2-ヒドロキシ - 3 - 三ブチル - 5 - メチル - フェニル) - メタン 1.25 ml と共に 1.9.0 ml で浴漬下にブランベンダー - ブラストグラフ中で溶解する。ついで 1.5 分以内に全體で 5.75 ml のエチレンジアミンを少しづつ添加する。この時の

45

1 瓶重合部とからなる混合物を、POM I に對して加熱する如くして、シクロヘキサン 2.0 ml 容器部と三弗化硼素 - ジ-クロ-ブチルエーテラート 1 行重合部との混合物 0.05 ml 重合部を使用して重合する。得られた重合体塊を粉碎し、この粉末を 3.0 分間メタノール中でよく煮沸する。ついで吸引過し、浴漬下に 5.0 ml で乾燥した後、IRV-値 0.64 4.0-4.4 ml、クロル含有 4.1 重合物の重合体粉末が得られる。

この重合体の 1 瓶重合部を水酸化カリウム 1 重合部、水 1.7 ml 重合部及びメタノール 3.3 ml 重合部と共にオートクレーブ中で浴漬下に 2 時間 15.5 ml で搅拌する。浴後に残っている塊状物を粉碎し、メタノールと共に数回よく煮沸する。ついで生成物を浴漬下で 5.0 ml で乾燥すると強烈黄色の粉末 0.6 重合物が得られる。これの IR-スペクトルは少しあらかなヒドロキシルバンドを示す。

このヒドロキシル基含有重合体 2.5 g をビス - (2-ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - メ

46

精製後残物は完全に固化している。この重合体の IR-値はもはや測定不能である。

POM VIII

トリオキサン 9.8 重合部とジオキソラン 2 重合部とからなるメルトイインデックス (I₂) 9.0 g / 1.0 ml の粉末状共重合体 1.0 g をシクロヘキサン (リチウムアルミニウムヒドridoで乾燥し、蒸餾したもの) 1.0 ml 中に無漬せしめ、これに重合しながら 1.4-ブタンジオールジグリシジルエーテル 1.0 ml 及び三弗化硼素 - ジ-クロ-ブチルエーテラート 0.15 ml を加える。この混合物を浴漬下に 4.0 分間 4.5 ml で保持し、ついで POM I に對して配成の如くして、ベンジルアルコールで後か埋し、洗浄し、乾燥する。この重合体の IR-値はもはや測定できない。

47

表 6

線状POM (重量%)	分校を有する又は網 状化したPOM (重量%)	球晶の 大きさ (ミクロン)	球圧硬度 (KPa)
1 100	—	550	1545
29 99	1 POM I	15	1635
30 99	1 POM II	7	1615
31 97	3 POM III	6	1645
32 99	1 POM IV	10	1610
33 99	1 POM V	12	1615
34 99	1 POM VI	25	1600
35 99	1 POM VII	10	1615
36 99.95	0.05 POM VIII	30	1600
37 99	1 POM IX	25	1605
38 97	3 POM X	16	1610

例 3 9

アセタート末端基を有するホルムアルデヒドの線状ホモ重合体 [密度: 1.43 g·mL⁻¹; RSV - 値 0.70 40·g⁻¹; 結晶子融点: 174°C] を例 1 ~ 6 に記載の安定化剤 (そこに記載の量で)

(1)

粒状化する。表 8 は本発明による成形材料から得られた成形体の球晶の大きさを記載したものである。

POM IX

トリオキサン 9.6.5 重量部、ジオキソラン 2 重量部、及びテトラヒドロフランとエチレンオキサイドと 2,9-ジオキサ-ジスビロ[3.2.3.2]-ジユオデカン [重合割合 50:50:0.05] よりなるポリエーテル 1.2.5 重量部の混合物 100g に三弗化硼素-ジブチルエーテラート 1 容積部とシクロヘキサン 2.0 容積部とからなる触媒溶液 0.3 mL を加え、70°C で 30 分間重合を行う。

上記のポリエーテルは夫々 100g の単體混合物を触媒としてのトリフェニルメチル-ヘキサフルオロホスフエート 1.50 mL の使用下にアルミニウム管の中で 20°C で重合することによつて製造する。重合時間は 24 時間で、後処理は水蒸気蒸留によつて行う。

得られたポリオキシメチレンを 0°C に冷却し、

(2)

特開昭47-14249 (14)

及び例 3 3 に於て使用した POM IV 2 重量部と混合し、例 29 ~ 38 に記載の如くして、均質化し、そして粒状化する。表 7 は本発明による成形材料から得られた成形体の球晶の大きさ及び球圧硬度を未変化のホモ重合体と比較して記載したものである。

表 7

線状POM (重量%)	分校を有する又は 網状化したPOM (重量%)	球晶の 大きさ (ミクロン)	球圧硬度 (KPa)
8 100	—	482	1740
39 98	2 POM IV	27	1790

例 4 0 及び 4 1

トリオキサン 9.8 重量部とエチレンオキサイド 2 重量部とからなり、密度 1.41 g·mL⁻¹、結晶子融点 166°C、RSV - 値 0.73 40·g⁻¹ なる線状共重合体を例 1 ~ 6 に記載の安定化剤 (そこに記載の量で) と共に且つ以下に記載の POM IX 並びに POM X 夫々 1 重量部と共に混合し、例 29 ~ 38 に記載の如くして均質化し、そして

(3)

直ちに微細な粉末に粉碎する。この粉末をメタノールと水とトリエチルアミン [6.6:3.4:0.1 (重量部)] とからなる浴液中に 50g 重合体 / 1000 mL の濃度としてオートクレーブ中で密閉下に 150°C で 30 分間分解処理に付する。ついで充分にアセトンで洗浄し、70°C で密閉流の中で乾燥する。得られた生成物は 2.8g / 10 min. なるメルトインデックス (I_m) を示す。

POM X

これの製造は POM IX に於けると同様に行うが、たゞポリエーテルとしてはテトラヒドロフラン、エチレンオキサイド及び 1,4-ブタンジオールシグリシジルエーテル (重合割合 50:50:0.5) よりなる三元重合体を使用する。得られた塊状共重合体は 4.1g / 10 min. なるメルトインデックス (I_m) を示す。

(4)

表 8

例	網状POM (重量%)	分枝を有する又は網状化したPOM (重量%)	球晶の 大きさ (ミクロン)
b	100	—	493
40	99	1 POM IX	20
41	99	1 POM X	25

本発明は特許請求の範囲に記載の熱可塑性成形材料に関するものであるが、尚その具体例として下記をも包含するものである。

- 1) 特許請求の範囲に記載の熱可塑性成形材料に於て、分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンがトリオキサン及びトリオキサンと共に重合しうる多官能的に反応する化合物及び場合によりトリオキサンと共に重合しうる单官能的に反応する化合物よりなる共重合体であることよりなる上記熱可塑性成形材料。
- 2) 特許請求の範囲に記載の熱可塑性成形材料に於て、分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンが側位又は連鎖位に官能性基を

(a)

(b)

5.添附書類の目録

明細書 1通

面 1通

ノ行削除

委任状 1通

優先権証明書 1通

願書副本 1通

6.前記以外の発明者

住所 ドイツ国フランクフルト/マイン、エストリッヒエル・
ウエーク、29

氏名 ハインツ・シュミット

住所 ドイツ国ランゲンハイム/タウヌス、アム・ドムヘルン
ツアルト、5

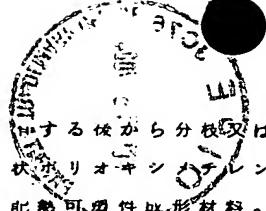
氏名 カルルハインツ・ブルク

住所 ドイツ国フランクフルト/マイン、ブツツニッケル
ウエーク、20

氏名 エルンスト・ウォルテルス

住所 ドイツ国ナウロート/タウヌス、エルブゼンアッケル、42

氏名 ギュンテル・ゼクストロ



特開昭47-14249 15:
する後から分枝又は網状化せしめられた熱
可塑性成形材料。

- 3) 特許請求の範囲に記載の熱可塑性成形材料に於て、分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンがトリオキサン及びトリオキサンと共に重合しうる单官能的に反応する化合物及び分枝を有する又は網状化したポリエーテルよりなる共重合体であることよりなる上記熱可塑性成形材料。

代理人 江崎光好

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.